

ПОВЕДІНКА ФОТОЗБУДЖЕНИХ НОСІЇВ У СУЛЬФІДІ ЦИНКУ ZnS, ЩО ОТРИМАНИЙ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДУ САМОПОШИРЕНОГО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ

Д. О. Зозуліна^{1, а}, Ю. Ю. Бачеріков², А. В. Гільчук¹, А. В. Жук², С. І. Іващенко¹

¹Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
Фізико-технічний інститут

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Анотація

У роботі були досліджені фотоємнісні та люмінесцентні властивості високодисперсного ZnS, отриманого методом самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС). Аналіз цих даних дозволив виявити особливості у поведінці фотозбуджених носіїв в залежності від довжини хвилі збудження.

Ключові слова: ZnS, СВС, фотоємність, фотопровідність, люмінесценція

1. Вступ

Сульфід цинку ZnS є яскравим представником широкозонного напівпровідника (ширина забороненої зони 3,54 – 3,91 еВ [1]) *n*-типу групи A₂B₆. Представники даної напівпровідникової групи найчастіше використовуються при виготовленні джерел світла, модуляторів і індикаторів випромінювання [2], у сонячних батареях, хімічних, біологічних та ультрафіолетових сенсорах [3, 4, 5].

Метод СВС яким було отримано зразки для досліджень, відносять до автохвильових процесів. Хімічна реакція локалізована в зоні горіння та самопоширюється по хімічно активному середовищу. СВС широко застосовується в технології отримання неорганічних матеріалів: за його допомогою виготовляють високодисперсні та як моно- так і полікристалічні матеріали, зварюють деталі [6] та інше.

2. Матеріали та методи

Під час вимірів електрофізичних характеристик використовувались зразки ZnS, які отримувалися методом СВС. Вихідні порошки Zn та S замішували у стехіометричному співвідношенні, шихту завантажували у реактор, ємністю 2 літра. Ініціювання відбувалося нагрівом реагуючої суміші за допомогою вольфрамової спіралі. Температура перебігу реакції становить приблизно 2000 – 2500°С. Синтез проходив в атмосфері Ar. Схема процесу СВС представлена на рис. 1.

Для того щоб одержати матеріал з потрібними параметрами необхідно контролювати умови синтезу такі як температура ініціації, тиск, стехіометричне співвідношення вихідних компонентів тощо. Цей ме-

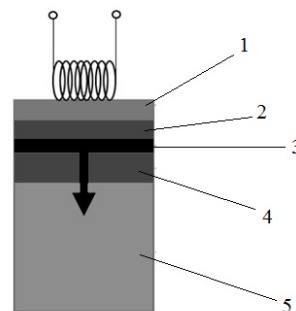


Рис. 1. Схема шихти СВС: 1 – кінцевий продукт реакції; 2 – зона охолодження; 3 – зона реакції; 4 – зона підігріву; 5 – реакційна суміш.

тод дозволяє отримувати якісний матеріал більш простим і недорогим шляхом [6].

3. Результати та обговорення

Схема експериментальної установки для виміру фотоємності зображена на рис. 2.

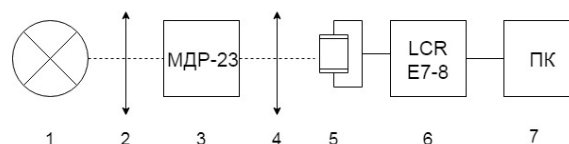


Рис. 2. Схема експериментальної установки; 1 – лампа СРШ, $\lambda = 200$ нм, $U = 8,5$ В; 2, 4 – кварцеві лінзи; 3 – монохроматор МДР-23; 5 – конденсатор; 6 – LCR E7-8; 7 – ПК

Дослідження фотоємнісних характеристик проводилося за допомогою пристрою для експрес аналізу, рис. 3. Який дозволяє здійснити дослідження

^аzozulinadarina97@gmail.com

порошкових фото- та електролюмінофорів, рідких та твердих діелектриків та отримувати параметри які класичними методами характерними тільки для монокристалічних матеріалів [7]. Тобто записувати спектри фотопровідності (ФП).

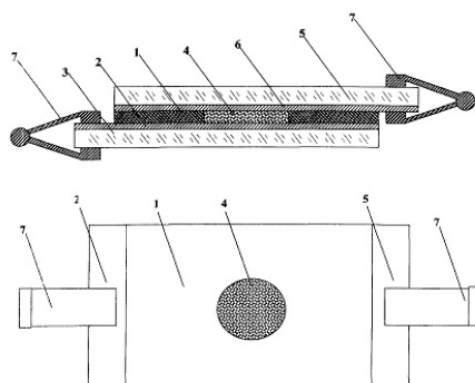


Рис. 3. 1 – полімерна клеюча плівка; 2,6 – тонкопровідний шар; 3,5 – скляна пластина; 4 – отвір куди наноситься досліджуванний матеріал; 7 – контакти, що підключені до вимірюючого приладу; Вигляд пристрою для експрес аналізу [7]

У одному вимірювальному циклі були проведені виміри залежності ємності та тангенсу кута діелектричних втрат для зразка ZnS.

При змінному струмі енергетичні втрати складаються з втрат на електричний гістерезис (поворот дипольних молекул, зміщення зв'язаних йонів діелектрика у змінному електричному полі); на іонізацію повітряних включень; в металевих частинах конденсатора (електричний струм, що проходить по обкладкам, контактам і виходах конденсатора, нагріваючи їх) [8]. Ці всі втрати можна описати тангенсом діелектричних втрат.

Якщо відомо спектр фотоємності і тангенсу кута діелектричних втрат деякої речовини, тоді можна отримати її спектр фотопровідності.

Спектри збудження люмінесценції (СЗЛ), ФП та фотолюмінесценції (ФЛ) представлені на рис. 4.

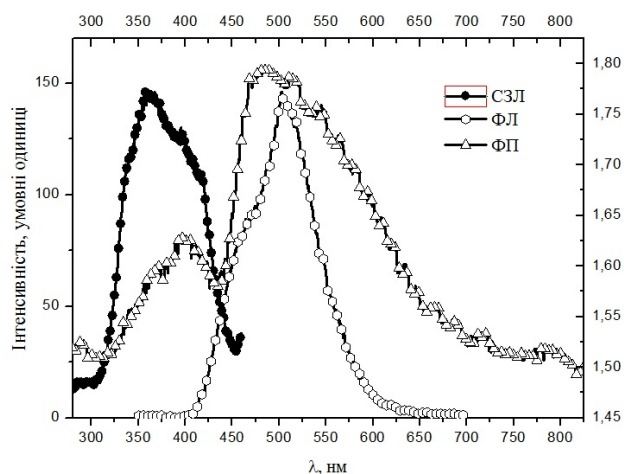


Рис. 4. СЗЛ, спектри ФЛ та ФП зразка ZnS

Як можна побачити із аналізу спектрів у області приблизно 300–450 нм (2,75–3,6 еВ) спостерігається кореляція спектру СЗЛ зі спектром ФП це вказує на достатньо тривалий час життя фотозбуджених носіїв. Як видно з рис. 4 значенням енергії 3,6 еВ і 2,75 еВ відповідають перетини спектрів СЗЛ і ФП. Автори [9] пояснюють, це наявністю дефектів у матеріалі зразку. Діаграма власних точкових дефектів для ZnS наведена на рис. 5.

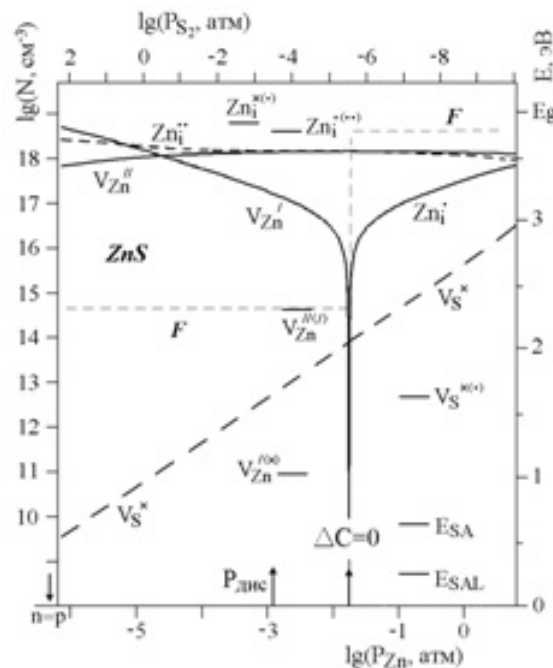


Рис. 5. Діаграма власних точкових дефектів для ZnS [10].

Згідно з даними [9] за цю смугу можуть відповідати дефекти: негативно одно- та дворазово заряджені вакансії цинку, одноразово позитивно заряджений міжвузельний цинк, або їх комплекси з O_s .

В цій області (300 – 450 нм) згідно [10] зазвичай присутні дефекти пов'язані з неконтрольованою домішкою міді. Дані дефекти можуть бути присутні і в наших зразках так як домішка міді в може потрапити у матеріал у процесі синтезу. Але для більш детального з'ясування даного факту потрібні додаткові дослідження.

Слід зазначити, що в області 450 – 600 нм на спектрі ФП спостерігається широка складна смуга. Її положення співпадає зі спектром фотолюмінесценції (ФЛ) для даного зразка (см. рис. 4).

Автори [9] наводять дані для центрів рекомбінацій, що визначають самоактивовану люмінесценцію ZnS в присутності кисню як фонові домішки, що підтверджується розрахунком рівноваги власних точкових дефектів. Смуги самоактивованої люмінесценції у кристалах з надлишком цинку SA(I) зв'язують з комплексами $\{Zn_i^{\bullet} \cdot V_{Zn}^{\parallel}\}^{\dagger} O_s^*$. Самоактивоване світіння кристалів, близьких до стехіометрії або с невеликим надлишком сірки SAL(II) – з комплексами $\{Zn_i^{\bullet\bullet} \cdot V_{Zn}^{\parallel}\} \times O_s^*$. Кисень, забезпечує об'ємну ком-

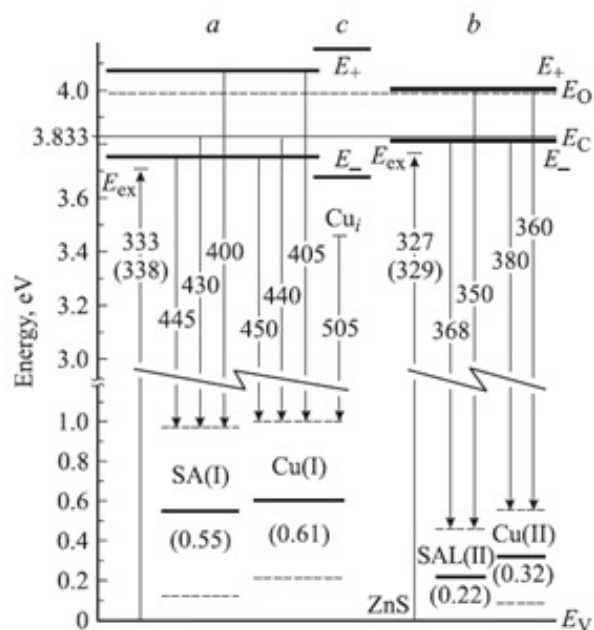


Рис. 6. Розрахунки наведені для кристалів, концентрація розчиненого кисню в яких становить: а – 1 мол%, когда преобладает SA(I)-світіння при надлишку Zn, та b – 0,1 мол%, при якій реалізується SAL(II)-світіння, що відображає залежність спектрів у розчинності кисню від стехіометрії; Зона модель при 80K для кристалів ZnS(O) та ZnSCu(O) [10]

пенсацию, стабилизирует центры, тому в присутності та зі збільшенням концентрації розчиненого в сіркових вузлах решітки кисню – або $[O_s]$ – інтенсивність SA(I)-та SAL(II)-світіння збільшується.

4. Висновки

Таким чином у даній роботі показано, що метод СВС дозволяє отримувати високодисперсний сульфід цинку з характерними властивостями для ZnS отриманим класичним методом: хімічний метод, вирощування кристалів з газової фази тощо. Крім того дослідження спектрів фотоємності та тангенса діелектричних втрат дозволяє отримувати відомості про фотозбуджені носії, які приймають участь як в процесі дрейфу так і локалізації їх на пастках.

Перелік використаних джерел

1. Кикоин И. К. Таблицы физических величин. — 1976. — С. 378.
2. Яценко О.Б., Чудотворцев И.Г., Шаров М.К. Основы физики и химии полупроводников, Часть II. — 2007. — С. 17–18.
3. Wang H. et al. Preparation and characterization of ZnS:Cu–PVA composite nanofibers via electrospinning // Materials Letters. — 2006. — Vol. 60. — P. 2480–2484.
4. Буланый М. Ф. Получение нанокристаллов ZnS методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. — 2017. — С. 62.
5. Florence S. S., Can N. C. Oxalic Acid Assisted Synthesis of ZnS nanoparticles and their Optical Properties // Results in Physic. — 2018. — Vol. 10. — P. 173–175.
6. Козицький С. В., Бачеріков Ю. Ю. Дослідження фізичних властивостей сульфід цинку, отриманого методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється. — 2016. — Т. 78. — С. 180–187.
7. Пат. 67988А Україна, МПК Н 05 В 33/12, G 01 N 21/66, G 01 N 27/00. Пристрій для експрес-аналізу / В. Є. Родіонов, Ю. Ю. Бачеріков, С. В. Хейленко, О.Т. and Оптасюк, М. О. Мухильо // заявник і власник патенту Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України. — заявл. 07.08.03; опубл. 15.12.06. — № 2003087456.
8. Онищук В. Е. Системный анализ инфраструктуры как элемент народного хозяйства. — 1989. — С. 192.
9. Морозова Н. К., et al. Особенности спектров люминесценции кристаллов ZnS(O) и ZnS·Cu(O) с позиций теории непересекающихся зон. // Физика и техника полупроводников. — 2008. — Т. 42. — С. 1039–1040.
10. Мидерос Д. А., Морозова Н. К. Равновесие точечных дефектов и самоактивированная люминесценция в кристаллах ZnS, ZnSe. — 2006. — С. 163–168.